

PCT

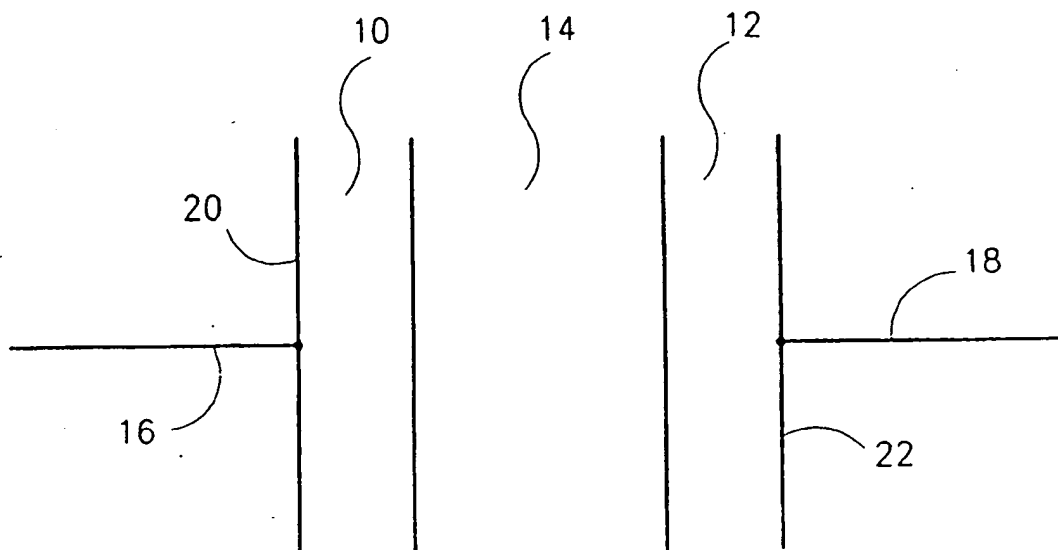
WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>H01M 10/40</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 95/07555</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 16 March 1995 (16.03.95)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US94/09692 <b>(22) International Filing Date:</b> 23 August 1994 (23.08.94)  <b>(30) Priority Data:</b> 08/128,497      7 September 1993 (07.09.93)      US 08/208,326      2 May 1994 (02.05.94)      US  <b>(71) Applicant:</b> E.C.R. - ELECTRO-CHEMICAL RESEARCH LTD. [IL/IL]; P.O. Box 60, Insutrial Zone, 70650 Yavne (IL).  <b>(71)(72) Applicant and Inventor:</b> FLEISCHER, Niles, A. [US/IL]; 34 Hanassi Harishon, 76302 Rehovot (IL).  <b>(74) Agent:</b> FRIEDMAN, Mark, M.; c/o Sheinbein, Robert, 2940 Birchtree Lane, Silver Spring, MD 20906 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO patent (KE, MW, SD).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i>

**(54) Title:** SOLID STATE ELECTROCHEMICAL CELL CONTAINING A PROTON-DONATING AROMATIC COMPOUND



**(57) Abstract**

An all solid state battery power source which operates efficiently at room temperature. The battery includes a solid state proton conductor electrolyte (14), an anode active material (10) based on an aromatic organic compound capable of producing protons and electrons in an anodic reaction during battery discharge, and a solid cathode (12) capable of reacting with protons. The active materials can be chosen so that the battery has the feature that the electrochemical reactions are at least partially reversible. It is suitable for electronic consumer products, biomedical applications, electric vehicle applications, and the like. The battery can be fabricated in any desired shape without any special production precautions.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-508487

(43) 公表日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/36  
10/40

識別記号

庁内整理番号

7738-4K  
7738-4K

F I

H 0 1 M 10/36  
10/40

A  
B

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願平7-508706  
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)8月23日  
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)3月6日  
(86) 国際出願番号 PCT/US94/09692  
(87) 国際公開番号 WO95/07555  
(87) 国際公開日 平成7年(1995)3月16日  
(31) 優先権主張番号 08/128, 497  
(32) 優先日 1993年9月7日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 08/208, 326  
(32) 優先日 1994年5月2日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 イーシーアール エレクトロケミカル  
リサーチ リミテッド  
イスラエル国、リホポート 76326、クリ  
アト ワイズマン、ビーオーボックス  
1803  
(72) 発明者 フレイシャー ナイルズ エー  
イスラエル国、リホポート 76302、ハナ  
シ ハリション 34  
(74) 代理人 弁理士 大西 正悟 (外1名)

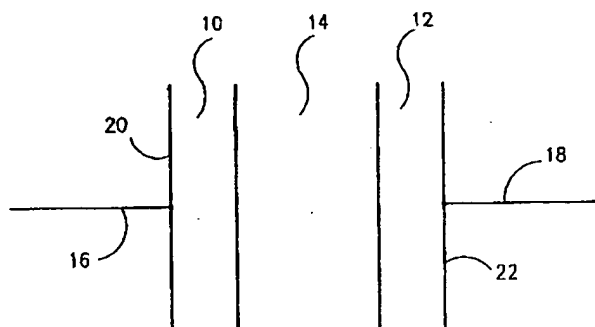
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソリッドステート電気化学バッテリー

(57) 【要約】

室温で効率良く機能する完全ソリッドステート（固体状態）バッテリー電源。このバッテリーは以下のものを含む。(1) 陽子が可動性であるソリッドステート（固体状態）電解質、(2) バッテリー放電中の陽子源となる有機化合物に基づく陽極活性物質、あるいは、陽イオンが少なくとも二つの異なる零以外の酸化数を帯びる金属を含む陽極活性物質、及び(3) 陽極と共に電気化学バッテリー対を形成する化合物を含む固体陰極。陽極及び陰極活性物質は、陽極及び陰極における電気化学反応が少なくとも部分的に可逆性であるという特徴をバッテリーが有するように選択される。電子機器製品、生体医学への適用、電気自動車への適用等にふさわしい。バッテリーは、どのような特別な製造予防措置も必要とせず、どんな形状にでも製造可能である。

図 1



**【特許請求の範囲】**

1. 陽極と、陰極と、これら陽極及び陰極の間で接触するソリッドステート（固体状態）陽子伝導電解質から構成されるバッテリーにおいて、

（a）前記陽極は、放電中の陽子供給源となる有機化合物を含み、

（b）前記陰極は、前記陽極と共に電気化学バッテリーの対を形成する化合物を含み、

（c）前記電解質は、陽子可動性を有する固体物質を含む

ことを特徴とするバッテリー。

2. ヒドロキノン、フロログルシノール、エキノクローム、1,2,5,8-テトラヒドロキシアントラキノン、プルポガリン (purpogallin)、メチレンタンニン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン、レゾルシノール、アスコルビン酸及びその誘導体；テトラヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシ 1,4-ナフサキノン、ペンタヒドロキシ 1,4-ナフサキノン、フェノールフタレイン、インドフェノール、プロモフェノールブルー、オキシインドール、o-フェナントロリン、フェナントリジン、6(5H)-フェナントリジノン (6(5H)-phenanthridinone)、ウラシル、2-アミノ-5-ブロモピリジン、5-アミノテトラゾールモノ水和物、2-アミノチアゾール、2-アミノピリミジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル水和物、5,6-ジアミノ-2-チオウラシル、シアヌル酸、メラミンを有するシアヌル酸化合物、1,2-ジアミノアントラキノン及び 3-アミノ-2-シクロヘキセン-1-ワン (3-amino-2-cyclohexen-1-one)、メチレンブルー、ヒドロキシアセトフェノン、アセトアミノフェン、ヒドロキシベンジルアルコール、

ドーパミン、ピロガロール、ナフトール、アントラノール、ヒドロキシアントラキノン、アントラリン (anthralin)、アントラガロール、アントラルフィン、アンスロビン (anthrobin)、プルプリン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、1,8,9-アントラセントリオール、カルミン酸、ヒドロキノンモノメチルエーテル、シトラジン酸、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシビフェニル、テトラヒドロパパペロリン (tetrahydro papaveroline)、フスティン (fustin)、ヒド

ロキノンモノベンジルエーテルヒドロキシメチルピリジン、スクエア酸、テトラヒドロキシアセトフェノン、テトラヒドロキシ安息香酸、ロジゾン酸、クロコン酸、ヘキサヒドロキシベンゼン、レダクチン酸、5-メチルレグクチン酸、カリックス(4)アレーン、クロロアニリック酸及びテトラヒドロキシキノンからなる有機化合物のグループから前記陽極が選ばれることを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

3. 前記陽極が陽子提供非芳香族環化合物を含むことを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

4. 前記陽極がソリッドステート（固体状態）陽子提供鎖状化合物を含むことを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

5. 遷移金属ジカルコゲニド、遷移金属二酸化物、 $\text{NiOOH}$ 、ナフタレン、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、一価酸化銀、二価酸化銀、タンタルオキシド、酸化モリブデン、ニオブトリセレニド、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_{6+y}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、フラーレン、水和されていない、水和された、または二水化物、八水化物としての状態でのトリキノイル（ヘキサケトシクロヘキサン及びシクロヘキサン-ヘキソンとしても知られる）、水和されない、水

和された、そして五水化物としての状態でロイコン酸、プソイドチオヒダントイン、3-スルホレン、尿酸、ヒダントイン、バルビツル酸、グリシン無水物、2,4-チアゾリジンジオン、thioxanthen-9-one、5-ニトロウラシル、グルタルイミド、パラバン酸、1,5-dihydropyrimidol-[5,4-d]-pyrimidine-2,4,6,8(3H,7H)-tetrone、チオテトロン酸、2,4,6-トリアミノピリミジン、o-フェナントロリン-水化物、デヒドロアスコルビン酸二量体、1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、アントラキノン、キノン、アントラセン、ジクロロ無水マレイン酸、3,5-ジニトロ安息香酸、無水テトラクロロフタル酸、クロラニル、2-エチル基アントラキノンまたは他のアルキルアントラキノン、ジュロキノン、スクシンイミド、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン、4(6)-アミノウラシル、ヒドリندانチン、ロジゾン酸及びテトラヒドロキシキノンのアルカリ金属塩、トリクロロシアヌル酸、塩化シアヌル、無水シアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸、ジク

ロロイソシアヌル酸リチウム、カリウムあるいはナトリウム塩、トリクロロイソシアヌル酸、トリクロロメラミン、ヘキサクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、スクシンイミド、無水琥珀酸、m-ジニトロベンゼン、2,4-ジニトロフェノール、ピクリン酸、4-ニトロソフェノール、p-quinonedixime、ジクロロベンゾキノンジイミン、N,N-ジクロロジメチルヒダントインまたは他のN-ハロゲン有機化合物または他の芳香族ニトロ化合物、置換ビ尿素または置換アゾジカルボンアミドからなるグループから選ばれる化合物を前記陰極が含むことを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

6. ヘテロポリ酸、陽子を妨げない陰イオン交換体、陽子を妨げない陰イオン吸着体、陽イオン吸着体、陽イオン交換物質（それらの水素イ

オン状態を含む）、クロロスルホン化されたポリエチレン、スルホン化されたポリスチレン、スルホン化されたポリスルホン及びそれらの物質に基づく共重合体、ペルフルオロ化された硫酸陽イオン交換体、アセチルセルロースまたはセルローストリアセテート膜からなるグループから、前記陽子可動性を有する物質が選ばれることを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

7. 前記陰極化合物が、少なくとも二つの異なる零以外の酸化数を帯びる陽イオンを有する金属を含むことを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

8. 前記陰極が、陽イオン交換物質及び陽イオン吸着物質からなるグループから選ばれる物質をさらに含むことを特徴とする請求項7記載のバッテリー。

9. 陽イオン交換物質及び陽イオン吸着物質からなるグループから選ばれた前記陰極化合物が Mn、Ce、Fe または Co 塩の溶液で処理されることを特徴とする請求項7記載のバッテリー。

10. イオン交換物質及びイオン吸着物質からなるグループから選ばれた、陽子輸送を妨げることはない物質が前記陽極と陰極との間の中間層に位置されることを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

11. 陽極に含まれる有機化合物が、陽子提供基及び陽子受納基を有することを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

12. 前記陰極化合物が、陽子供与体及び陽子受容体の役割を果たすことを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

13. 前記陽極及び陰極が、さらに水溶性の酸性溶液を含むことを特徴とする請求項1記載のバッテリー。

14. 陽極と、陰極と、これら陽極及び陰極の間で接触するソリッドステート（固体状態）陽子伝導電解質とからなるバッテリーにおいて、

（a）前記陽極は、少なくとも異なる二つの零以外の酸化数を帯びることが可能な陽イオンを有する金属を含む物質を含み、

（b）前記陰極は、前記陽極と共に電気化学バッテリー対を形成する化合物を含み、

（c）前記電解質は、陽子が可動性である固体を含むことを特徴とするバッテリー。

15. 遷移金属ジカルコゲニド、遷移金属二酸化物、 $\text{NiOOH}$ 、ナフタレン、 $\text{Ni}(\text{O})_2$ 、一価酸化銀、二価酸化銀、タンタルオキシド、酸化モリブデン、ニオブトリセレニド、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_{6+y}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、フラーレン、水和されてない、水和された、または二水化物、八水化物としての状態でのトリキノイル（ヘキサケトシクロヘキサン及びシクロヘキサン-ヘキソンとしても知られる）、水和されない、水和された、そして五水化物としての状態でロイコン酸、プソイドチオヒダントイン、3-スルホレン、尿酸、ヒダントイン、バルビツル酸、グリシン無水物、2,4-チアゾリジンジオン、thioxanthen-9-one、5-ニトロウラシル、グルタルイミド、パラバン酸、1,5-dihydropyrimidol-[5,4-d]-pyrimidine-2,4,6,8(3H,7H)-tetrone、チオテトロ

ン酸、2,4,6-トリアミノピリミジン、o-フェナントロリン-水化物、デヒドロアスコルビン酸二量体、1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、アントラキノ、キノ、アントラセン、ジクロロ無水マレイン酸、3,5-ジニトロ安息香酸、無水テトラクロロフタル酸、クロラニル、2-エチル基アントラキノまたは他のアルキルアントラキノ、ジュロキノ、スクシンイミド、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ1,4-ベンゾキノ、4(6)-アミノウラシル、ヒドリندانチン、ロジゾ

ン酸及びテトラヒドロキシキノンのアルカリ金属塩、トリクロロシアヌル酸、塩化シアヌル、無水シアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸リチウム、カリウムあるいはナトリウム塩、トリクロロイソシアヌル酸、トリクロロメラミン、ヘキサクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、スクシンイミド、無水琥珀酸、m-ジニトロベンゼン、2,4-ジニトロフェノール、ピクリン酸、4-ニトロソフェノール、p-quinonedixime、ジクロロベンゾキノンジイミン、N,N-ジクロロジメチルヒダントインまたは他のN-ハロゲン有機化合物または他の芳香族ニトロ化合物、置換ビ尿素または置換アゾジカルボンアミドからなるグループから選ばれる化合物を前記陰極が含むことを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

16. ヘテロポリ酸、陽子を妨げない陰イオン交換体、陽子を妨げない陰イオン吸着体、陽イオン吸着体、陽イオン交換物質（それらの水素イオン状態を含む）、クロロスルホン化されたポリエチレン、スルホン化されたポリスチレン、スルホン化されたポリスルホン及びそれらの物質に基づく共重合体、ペルフルオロ化された硫酸陽イオン交換体、アセチルセルロースまたはセルローストリアセテート膜からなるグループから、前記陽子可動性を有する物質が選ばれることを特徴とする

請求項 14 記載のバッテリー。

17. 前記陽極物質が、Sn、Ti、Cu 及び Cr からなるグループからMが選ばれる金属Mを含むことを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

18. 前記陰極化合物が、少なくとも二つの異なる零以外の酸化数を帯びる陽イオンを有する金属を含むことを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

19. 前記陽極が、陽イオン交換物質及び陽イオン吸着物質からなるグループから選ばれる物質をさらに含むことを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

20. イオン交換物質及び吸着物質からなるグループから選ばれた、陽子輸送を妨げるもののない物質が、前記陽極と陰極との間の中間層に位置されることを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

21. 前記陰極が、陽イオン交換物質及び陽イオン吸着物質からなるグループか

ら選ばれる物質をさらに含むことを特徴とする請求項 18 記載のバッテリー。

22. Mn、Ce、Fe または Co 塩の溶液で処理された陽イオン交換物質及び陽イオン吸着物質からなるグループから選ばれる物質を前記陰極が含むことを特徴とする請求項 18 記載のバッテリー。

23. Sn、Cu、Ti 及び Cr 塩の溶液で処理された陽イオン交換物質及び

陽イオン吸着物質からなるグループから選ばれる物質を前記陽極が含むことを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

24. 前記陰極及び陽極が、さらに水溶性の酸性溶液を含むことを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

25. 前記陰極化合物が、陽子供与体及び陽子受容体の役割を果たすことを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。

26. 前記陽極がキノンを含むことを特徴とする請求項 1 記載のバッテリー。

27. 前記陽極に含まれる前記有機化合物が、重合された状態にあることを特徴とする請求項 1 記載のバッテリー。

28. 前記陽極と共に電気化学対を形成する前記陰極化合物が、重合された状態にあることを特徴とする請求項 1 記載のバッテリー。

29. 前記陽極と共に電気化学対を形成する前記陰極化合物が、重合された状態にあることを特徴とする請求項 14 記載のバッテリー。



## 【発明の詳細な説明】

### ソリッドステート電気化学バッテリー

#### 発明の分野および背景

本発明は、化学エネルギーを電気エネルギーに変えることによって、バッテリー電源として用いられる電気化学セルに関するものである。特に本発明は、陽子が可動性を有するソリッドステート（固体状態）電解液を用いることにより化学エネルギーを電気エネルギーへ変換するバッテリー（以下、これをセルもしくはバッテリーセルとも称する）に関するものである。

液体電解液よりも、むしろ固体電解液を含むバッテリーは、高い形状係数や、薄い、平らな、柔軟性のある形状、液漏れや乾燥を避けるなどの実用的な利点を有するので開発された。しかしながらそのようなバッテリーは一般的に、高価な、あるいは健康を害する恐れがありまた製造が難しい物質、例えばパラジウムのような金属から成る電極を使用する（例えば米国特許第 4,894,301 号参照）。

従来、芳香族ニトロ化合物は、非充電式バッテリーの活性バッテリー陰極物質とも、また液体水溶性電解液とも考えられていた。（例えば米国特許第 2,306,927 号参照 1942年12月29日、米国特許第 3,025,336 号 1962 年3月13日、R. Glicksman and C.K. Morehouse J. Electrochem. Soc. 、140 (1993 年) L58）。これらの化合物は、この状態で不可逆的に還元されるため、充電式バッテリーには適していない。さらにこれらの化合物は、低いセル電圧、有毒性、電解液中への高い溶解性、電解液に関する不安定性、低い貯蔵寿命、高い自己放電、低動力密度といういくつかの欠点を有する。

さらに、従来技術においては、ハロゲン化有機化合物は、一般に高電圧に対して、単に非充電式バッテリーにおいて活性バッテリー陰極物質として、また単に液体水溶性電解質として用いられるものとみなされた（米国特許第 2,874,079 号 1959 年2月17日及び R. Udhayan and D. P. Bhatt, J. Electrochem. Soc. 、140 (1993 年) L58）。芳香族ニトロ化合物の上記欠点の他に、ハロゲン化化合物も、腐食性があるため不利であり、塩素臭を発し、また扱いが難しい。最近の技術においては、いくつかの芳香キノン化合物は、液体水溶性電解質バッテリーの陽

極として用いられている（例えば H. Alt et. al. Electrochim Acta 17 (1972 年) 873 and F. Beck et. al. Electrochemical Society Abstracts No. 152 19 94年10月 Meeting を参照）。しかしながら固有の欠陥が、実用的なバッテリーへの用途を制限している。これらの電極物質は、液体電解質に対して安定しておらず劣化する。さらに、これらの電極物質は、液体電解質に溶け、電極の完全性が非常に減少され易く、高い自己放電性と低い貯蔵寿命を有する。さらに、一般的に電圧があまりに低いので実用的なバッテリーには役立たない。

#### 発明の概要

本発明は、金属や合金を陽極に含まず、放電中、陽子源となる固体有機化合物を含む固体陽子伝導電解質を有するバッテリーを提供することにより固体電解質の利点を達成し、金属を含む陽子を供給するという陽極が有する欠点を避けるものである。

従って本発明によれば、陽極と、陰極と、陽極と陰極の間に接触するソリッドステート（固体状態）陽子伝導電解質から構成されるバッテリーにおいて、次のことを特徴とする。

- (a) 陽極は、放電中の陽子源である有機化合物を含む。
- (b) 陰極は、陽極と共に電気化学バッテリーの対を形成する化合物を含む。
- (c) 電解質は、陽子可動性を有する固体物質を含む。

本発明の好適実施例によれば、陽極中の有機化合物は、芳香環、非芳香環及び鎖状化合物を含む。

本発明による電気化学セル（バッテリー）の電気化学的充電式型においては、陽極と陰極活性物質は、特に、固体陰極活性部が、バッテリー動作中に少なくとも部分的に可逆反応可能に反応するように選ばれる。固体陽極活性部は、バッテリー放電中、電気エネルギーを起こすために電気化学反応で水素イオンを与えることができ、バッテリー充電中に水素イオンを受ける。

本発明はまた、少なくとも異なる二つの零以外の酸化数を帯びることができる金属陽イオンを有する固体物質を含む陽極を使用する固体陽子伝導電解質を含むバッテリーを提供する。

本発明の他の実施例によれば、陽極と、陰極と、陽極と陰極の間で接触するソリッドステート（固体状態）陽子伝導電解質とからなるバッテリーが提供される。

（a）陽極は、少なくとも異なる二つの零以外の酸化数を帯びることができる金属陽イオンを有する物質を含む。

（b）陰極は、上記陽極と共に電気化学バッテリー対を形成する化合物を含む。

（c）電解質は、陽子が可動性である固体物質を含む。

本発明による電気化学セルの電気化学的充電式型においては、陽極と陰極活性物質は、特に、各々がバッテリー動作中に少なくとも部分的に可逆反応可能に反応するように選ばれる。

キノン、陽子及び電子へのヒドロキノンの可逆性分離を伴う電気化学反応や、メチレンブルーが陽子と電子を生じるために酸化される反応は既知であるが、これらはヒドロキノンあるいはメチレンブルーが液体電解液に溶解したものを用いて行なわれている。陽子伝導媒体として固体の電解質を用いる電気化学反応中において固体陽子提供有機化合物を適用すること、特に、ソリッドステート（固体状態）充電式バッテリーに陽極として適用することは、従来技術では知られていない。

本発明は、充電式バッテリーに有機化合物と共に固体電解質をうまく用いることにより従来技術の欠陥を解決した点で、従来技術のそれとは異なる。本発明によるソリッドステート（固体状態）電解質と有機化合物の特別な組み合わせは、充電性、安定した化学的性質、無害な物質、錆びない物質、無塩素臭、扱い易く処理し易い物質、固体電解質に溶けない物質、高電圧と高出力密度という全利点を結合させるものである。これらの望ましい特徴は、従来技術から予測されることはなく、また、従来技術によって達成されることもなかった。

本発明は、高いセル電圧が、錆びない、安全な、塩素臭の無い、安定した、溶解しない、無害な芳香族化合物を有するソリッドステート（固体状態）陽子伝導電解質によって達成されるため、従来技術の改良でもある。本発明の実施例に

よるセルは、1.1 ボルトを越える電圧を有し、およそ 1.3 ボルトまで高圧になり得る。従って、ソリッドステート（固体状態）陽子伝導電解質に関して有利な有機化合物を含む電極によって、市販バッテリーの実用電圧レベルを達成する。

水素化ニッケル金属セルのような、陽子反応に基づく従来のバッテリーにおいては、水素ガスは、水素貯蔵合金あるいは水素貯蔵金属陽極に水素化物として蓄えられ、電気化学バッテリー放電反応中に陽子に変えられる。陽子は、液体電解質中の陰極へ移される。

水素化ニッケル金属の技術においては、陽極に蓄えられた水素ガスは、もとに戻され、陽極の放電反応において陽子と電子に電気化学的に酸化される。充電中には、水電気分解によって発生された水素は陽極物質に吸収される。このようなバッテリーは、次の欠点を有する。可燃性の水素ガスが、ある状態下で放出され、爆発に至る可能性があるため、セル通気機構を必要とする。圧力上昇や、その他の安全面でのリスクもある。一方、本発明の有機化合物は、気体水素相に係らずに陽子と可逆的に反応する。従って、金属水素化物技術によるバッテリーの欠点を避け安全性上の利点を達成する。

現在の金属・水素化物バッテリーの他の欠点は、高い自己放電率にある（例えば A. Visintin, in *Electrochem Soc.* vol. 139, 1992年p. 985 を参照）。さらに、水素ガスの分圧を内部に有するので危険性がある。またセルアセンブリは、圧力を受けることもあり、ある場合には高い内圧が引き起こされるので、複雑で高価である。

本発明は、従来の金属・水素化物バッテリーを越える利点を有する。例えば、本発明によるセル内には固体電解質があるため、セル漏れや乾燥の問題が無く、また、電極間にセパレータも必要としない。また、このセルは、大気圧で機能するため、セルのデザインとアセンブリは、安価で、より単純で、より安全である。また、水素ガスを含まないため、本来的により安全である。

有機水素レドックス物質の多くは、水溶性あるいは非水溶性電解質に溶けるレドックス対として知られている。本発明の特徴は、それらはソリッドステート状態（固体状態）で水素イオン源として用いられ、陽子は、ソリッドステート（

固体状態) 陽子伝導電解質中を移動することである。

本発明の有機水素イオン源物質は、PdHx (米国特許第 4,894,301

号) のような既知の水素貯蔵化合物、また、LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> (J. Electrochem. Soc. vol. 134, 1987 年 p. 558 T. Sakai et al. ) のような合金水素化物、あるいは MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.8</sub> (Mm = ミッシュメタル、原子パーセントにおいて、La - 25.4、Ce - 53.6、Pr - 5.4 及び Nd - 15.6 から構成される。J. Electrochem. Soc.、vol. 139 1992 年 p. 172 N. Kuriyama et al. ) とは異なっている。同類の効果的な構成には、MmNi<sub>3.6</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub> のように知られるもの、また種々の化学量計測において V、Ni、Ti、Zr 及び Co を含む合金もある (米国特許第 5,135,589 号)。従来技術の電極には、Pd のような高価な金属、あるいは Ni や Co ような人体に害のある金属、あるいは希土金属を用いるという不利な点がある。他の不利な点は、合金製水素貯蔵電極の適当な構成を得るために必要な複雑な冶金と製造コストにある。さらに従来技術の水素化物電極は、液体電解質、典型的に水溶性の KOH 溶液を用いるバッテリーに用いられる。

本発明の他の利点は、より安全な運転、高価な水素貯蔵物質の排除、従来技術のように水素圧力下で金属水素化物を取り付ける必要性を省くことができることを含む。

#### 図面の簡単な説明

添付図面を参照に本発明の好ましい実施例がここに説明される。この図は、断面図として本発明によるバッテリーを概略的に表しており、陽極 10、陰極 12 及び電解質 14 を示している。また、導線 16 及び 18 だけでなく、任意に、導電プレート 20 及び 22 を設けてもよい。

#### 好適実施例の説明

本発明の一実施例としての陽子提供有機陽極物質は、芳香族、非芳香族環あるいは鎖状化合物である。陽極物質の理論的な容量は、その分子量と活性水素イオン部位の数による。本発明の目的のために、活性水素イオン部位は、バッテリー放電中に陽子を提供可能である。ヒドロキシル基は、そのような部位の一つの例

である。本発明の個別用途の要求に合致するように、陽極及び陰極活性物質、イオン伝導電極添加物のタイプ及び電子伝導電極添加物のタイプが最終用途に基づいて最適に選択される。

種々の可能な陽極有機化合物は、芳香族、非芳香族環及び鎖分子を含み、水素イオン部位が付与されていることで、さらなる官能基を特徴とする場合もある。さらに、分子中のいくつかの炭素が、硫黄、窒素、酸素のような成分により置換されてもよい。

ある芳香族化合物はベンゼン環を特徴とする。例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキシアセトフェノン、ヒドロキシベンズアルデヒド、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシベンゾニトリル、アセトアミノフェン、ヒドロキシベンジルアルコール、ヒドロキシケイ皮酸、メチルパラビン (methylparabin) 等のモノヒドロキシ誘導体；2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン、レゾルシノール、アスコルビン酸及びその誘導体、1,4-ジヒドロキシベンゼン (ヒドロキノン)、3-ヒドロキシチラミン (ドーパミン)、ロジゾン酸、補酵素 Q<sub>n</sub> 等のジヒドロキシ誘導体、尚、n はベンゾイド (benzoid) 環に結合させたイソプレノイド分子鎖の長さを表し、1 から 10 までの範囲；1,2,3-トリヒドロキシベンゼン (ピロガロール)、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン (フロログルシノール) 等のトリヒドロキシ誘導体；テトラヒドロキシキノン (THQ はテトロキノンあるいはテトラヒドロキシ-p-キノンとしても知られている) の水和されていない状態、二水化物の状

態及び水和させられた状態 (二水化物がより好ましい)、テトラヒドロキシアセトフェノン、テトラヒドロキシ安息香酸等のテトラヒドロキシベンゼン誘導体；ヘキサヒドロキシベンゼン等のヘキサヒドロキシベンゼン誘導体である。

他の芳香族化合物は、隣接した環が2炭素を共有する縮合された、あるいは溶融された多環式芳香族炭化水素である。例えば、ナフトール、1-ニトロソ-2-ナフトール、マルチウスイエロー (martius yellow)、ヒドロキシ-1,4-ナフサキノン (hydroxy-1,4-naphthaquinone) のようなモノヒドロキシ誘導体等の二環式のナフタレン誘導体；ナフタレンジオール等のジヒドロキシ誘導体；テトラヒ

ドロキシナフタレン、テトラヒドロキシ 1,4-ナフサキノンのテトラヒドロキシ誘導体；エキノクローム、ペンタヒドロキシ 1,4-ナフサキノンのペンタヒドロキシナフサキノンの例は、アントラノールとヒドロキシアントラキノンのようなモノヒドロキシ誘導体、アントラリン (anthralin)、アントラルフィンアリザリン及びジヒドロキシアントラキノンのようなジヒドロキシ誘導体、アンスロビン (anthrobin)、アントラガロール、プルプリン及び 1,8,9-アントラセネトリオール (1,8,9-anthracenetriol) のようなトリヒドロキシ誘導体、1,2,5,8-テトラヒドロキシアントラキノン及びカルミン酸のようなテトラヒドロキシ誘導体等の三環アントラセン誘導体である。さらに他の例としては、プルポガリン (purpogallin) 等の二環式誘導体がある。

さらに芳香族化合物には、ビアリルズ (biaryls)、ベンゼン環あるいは凝縮系が化学結合された化合物 (benzoid compounds) がある。その例としては、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、ヒドロキシビフェニル、2,2,4,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレイン、インドフェノール、プロモフェ

ノールブルー、メチレンタンニン酸及び methylenedisalicylic acid、あるいは 5-ヒドロキシ-2(5H)-フラノン、ヒドロキシクマリン及びフスティン (fustin) のような芳香環の炭素を置換している酸素を有する化合物、あるいは多環式ヒドロキシインドールのような窒素置換芳香環、テトラヒドロパパベロリン (tetrahydro papaveroline)、オキシインドール、水和された、または水和されていない状態の o-フェナントロリン、フェナントリジン、6(5H)-フェナントリジノン (6(5H)-phenanthridinone)、ヒドロキシジュロリジン及び単環 N-ヒドロキシマレイミド、シトラジン酸、ウラシル、2-アミノ-5-ブロモピリジン、5-アミノテトラゾールモノ水和物、2-アミノチアゾール、2-アミノピリミジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル水和物、5,6-ジアミノ-2-チオウラシル、シアヌル酸、メラミンを有するシアヌル酸化合物及びヒドロキシメチルピリジンがある。

ある化合物は、4要素からなる芳香環に基づく。例えばスクエア酸。ある化合物は、クロコン酸、レダクチン酸、5-メチルレダクチン酸、他のレダクチン酸誘導体等の5要素からなる芳香環に基づいている。他の化合物は、カリックス(4)アレーンを含む。

メチレンブルーは、電気化学酸化還元反応で陽子に可逆的に反応するレドックス材として知られている。陽極物質としてのメチレンブルーのうまい使い方は、本発明によるソリッドステート(固体状態)バッテリー中の陽子の可逆性酸化還元が、上記に列挙されたヒドロキシ置換芳香族化合物に限定されず、また上記に列挙されたアミノ置換化合物だけでなく1,2-ジアミノアントラキノン及び3-アミノ-2-シクロヘキセン-1-ワン(3-amino-2-cyclohexen-1-one)等の(しかしこのリス

トに限定されず)、芳香族陽子提供物質のいくつかのタイプのより広い反応であることを教えるものである。

ソリッドステート(固体状態)陽極のための芳香族固体有機化合物の前記リストは、本発明の陽極で活性有機物質として使用されるために考慮される水素イオン源のクラスを代表するだけのものであることは理解されるべきである。化学エネルギーから電気エネルギーへの変換のためにバッテリー源の陽極での電気化学反応において陽子源として作用することができるどのような固体有機物も、そのようなバッテリーに陽極活性部として用いられ得る。

本発明の芳香環化合物には非芳香族環化合物との類似があり、本発明の別の実施例では、非芳香族陽子提供環化合物が、活性物質として陽極に用いられる。非芳香族陽子提供環化合物は、芳香族性がないことを除けば芳香環化合物と似ている。適当な非芳香族陽子提供化合物は、制限されることなく次の6要素からなる環化合物を含む。すなわちペンタヒドロキシシクロヘキサノン-チオセミカルバゾン、ペンタヒドロキシシクロヘキサノンジエチルチオアセタール、2,3,5,6テトラヒドロキシシクロヘキサノン-1,4ジオン、トリ-ケト-トリ-ヒドロキシシクロヘキサノン、イノシトール、シロイノソセ(scyllo-Inosose)、ウラミル(uramil)、ウラゾール(urazole)、クロロアニリック酸(chloroanilic acid)



、キナ酸及びオクタヒドロキシシクロブタンである。

同様に、本発明の陽子提供環化合物には、同じ陽子提供基を有する非環化合物と類似があり、本発明の別の実施例においては、ソリッドステート（固体状態）陽子提供鎖状化合物は、活性物質として陽極に用いられる。陽子提供鎖状化合物は、ヒドロキシグループのような同じ陽子提供基を含む点で芳香族及び非芳香族環化合物に似ている。そ

のような陽子提供鎖化合物としては、例えば、粘液酸、メソ-エリトリール等がある。

本発明のもう一つの実施例においては、陽極は、陽イオンが少なくとも二つの異なる零以外の酸化数を帯びることができる合金を含有する化合物を含み、その金属陽イオンの二つの酸化状態間の電気化学反応の標準還元電位が、この化合物を含む陽極が本発明の陰極と結び付けられたときに、このバッテリーに有用な電圧レベルを生じさせるものであることが好ましい。本発明の好適実施例においては、陽極化合物は合金 M を含み、M は Sn、Ti、Cu、Cr から成るグループから選ばれるが、中でも Cr 及び Sn が最も好まれる。

本発明の一実施例においては、金属陽イオンの初めの酸化数は、その金属陽イオンの可能な零以外の酸化数のより低い酸化数である。この状況では、より低い酸化状態で金属陽イオンを有する化合物を含む、そのような陽極から作られたバッテリーが、本発明の陰極と結び付けられ、製造後に直接的に放電される。他の実施例においては、金属陽イオンの初めの酸化数は、その金属陽イオンの可能な零以外の酸化数のより高い酸化数の一つであり、この状況では、より高い一つの酸化状態に金属陽イオンを有する化合物を含むそのような陽極から作られたバッテリーが、本発明の陰極と結び付けられ、バッテリーから最大の有用なエネルギーを得るために製造後に充電される。

本発明の陽極に用いられる活性化合物のいくつかは、種々の水和物状態として存在することが知られている。これらの化合物の水和されていない、あるいは水和された状態のすべては、本発明の範囲内にあるとみなされ、本発明の陽極に役立つものである。

陰極は、制限されずに以下のものを含むたくさんの物質のいくつかから作られる。 $WO_3$ 、遷移金属二酸化物  $MO_2$  ( $M = Mn, Mo, Ir, Cr,$

$Ti, Nb, V$  あるいは  $W$ )、 $V_2O_3$  及び関連酸化バナジウム、 $NiOOH, Ni(OH)_2, (CF)_x, (C_2F)_x$  及びナフタレン。本発明の陰極で有用な二酸化マンガンには、処理されてない電解質の状態がより好まれるが、電解質の、あるいは化学物質の二酸化マンガンで種々のグレードが用いられてもよい。空気中で数時間約 375 度 (摂氏) で熱し、オープン内で冷やされ熱処理された電解質の、または化学薬品の二酸化マンガンを含んでもよい。

さらに、一価及び二価の原子価を有する銀オキシド、タンタルオキシド及び酸化モリブデンが化合物として含まれ、金属硫化物  $MS_2$  ( $M = Mo, Ti, Ta, V, Zr, Hf$ )、金属セレニド  $MSe_2$  ( $M = Zr, Hf, Nb, V, Ta, Ti, Mo, W$ )、ニオブトリセレニド等の遷移金属ジカルコゲニドが追加の化合物として含まれる。さらに、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ 、 $Bi_2Sr_2CuO_{6+y}$ 、 $YBa_2Cu_3O_7$  等の灰チタン石補構造を有する層をなした灰チタン石及び層をなした化合物が含まれる。さらに、65 炭素 fullerite のようなフラーレンも含まれる。

他の陰極活性化合物には、水和されてない、水和された、または二水化物、八水化物としての状態でトリキノイル (ヘキサケトシクロヘキサン及びシクロヘキサン-ヘキソンとしても知られる) が、また、水和されない、水和された、そして五水化物としての状態でロイコン酸が含まれる。

さらに、プソイドチオヒダントイン、3-スルホレン、尿酸、ヒダントイン、バルビツル酸、グリシン無水物、2,4-チアゾリジンジオン、thioxanthen-9-one、5-ニトロウラシル、グルタルイミド、パラバン酸、1,5-dihydropyrimidol-[5,4-d]-pyrimidine-2,4,6,8(3H,7H)-tetrone、チオテトロン酸、2,4,6 トリアミノピリミジン、o-フェナントロリン-水化物、デヒドロアスコルビン酸二量体、1,3 ジクロロ-5,5

ジメチルヒダントイン、アントラキノン、キノン、アントラセン、ジクロロ無水マレイン酸、3,5 ジニトロ安息香酸、無水テトラクロロフタル酸、クロラニル、

2-エチル基アントラキノン及び他のアルキルアントラキノン、ジュロキノン、スクシンイミド、2,3-ジクロロ 5,6-ジシアノ 1,4-ベンゾキノン、4(6)-アミノウラシル及びヒドリンダンチンの化合物を含む。

さらに、ロジゾン酸の塩類及びテトラヒドロキシキノン化合物を含み、ロジゾン酸及びテトラヒドロキシキノンの二カリウム塩類及び二ナトリウム塩類を含む。

さらに、トリクロロシアヌル酸、塩化シアヌル、シアヌル酸無水、ジクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸リチウム、カリウムあるいはナトリウム塩、トリクロロイソシアヌル酸、トリクロロメラミン、ヘキサクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、スクシンイミド、無水琥珀酸、m-ジニトロベンゼン、2,4-ジニトロフェノール、ピクリン酸、4-ニトロソフェノール、p-quinonedixime、ジクロロベンゾキノンジイミン、N,N-ジクロロジメチルヒダントイン、他のN-ハロゲン有機化合物及び他の芳香族ニトロ化合物を含む。

さらに、化合物は、十分に定まったものとして参照として含まれる米国特許第 3,481,792 号に記された置換ピ尿素を含み、また、米国特許第 3,357,865 号に記された置換アゾジカルボンアミドを含む。

本発明のもう一つの実施例においては、陰極は、陽イオンが少なくとも二つの異なる零以外の酸化数を帯びる金属を含む化合物を含み、その金属陽イオンの二つの酸化状態間の電気化学反応の標準還元電位が、この化合物を含む陰極が本発明の陽極と結ばれたときに、バッテリーに有用な電圧レベルを生じさせるものであることが好ましい。

本発明の好適実施例においては、陰極活性の化合物は、金属Mを含

み、M は、Mn、Ce、Feあるいは Co からなるグループから選ばれ、これらの中で Mnが最も好まれる。一実施例において、金属陽イオンの初めの酸化数は、その金属陽イオンの可能な零以外の酸化数のより低い酸化数であり、この場合、最初にそのより低い酸化状態で金属陽イオンを有する化合物を含む陰極から作られたバッテリーが、本発明の陽極と結び付けられ、製造後、放電の前にバッテリーから最大有用エネルギーを得るために充電される。他の実施例では、金属陽イオンの初め

の酸化数は、その金属陽イオンの可能な零以外の酸化数のより高い酸化数の一つであり、この場合、そのより高い酸化状態の一つに金属陽イオンを有する化合物を含む陰極から作られたバッテリーが、本発明の陽極と結ばれ、製造後にバッテリーから最大有用エネルギーを得るために放電される。

金属陽イオンを含む陰極は、一つあるいはいくつかの下記のような物質を（限定という意味でなく）含むことができる。M 酢酸塩、M 臭化物、M 炭酸塩、M 塩化物、M クエン酸塩、M フッ化物、M ヨウ化物、M モリブデン酸塩、M 硝酸塩、M オキサレート、M オルトリン酸塩、M セレン酸塩、M 硫酸塩及びM タングステン酸塩。これらの物質において、M は下記の通りである。M = Ce(III)、フッ化物及び硫酸塩の場合にはCe(IV)；M = Co(II)、酢酸塩、塩化物、フッ化物及び硫酸塩の場合には Co(III)；M = Mn(II)、酢酸塩、塩化物、フッ化物及び硫酸塩の場合には Mn(III)。III 及び II は金属陽イオンの酸化数を表わす。他の化合物としては、以下にあげるものを含む。

M 乳酸塩、 M = Mn(II)。

M メタリン酸塩、M = Ce(III)。

M タンタル酸塩、M = Mn(II)。

M チタン酸塩、 M = Mn(II)。

さらに、以下の Mn(II)化合物を含む。Mn ジ-水素オルトリン酸塩、Mn モノ-水素オルトリン酸塩、Mn ピロリン酸塩、Mn 次亜リン酸塩、Mn オルト亜リン酸塩さらに、以下の Mn(III)化合物を含む。Mn オルトリン酸塩及び Mn メタリン酸塩。

金属陽イオンの代替をなすものとして上記に列挙された種々の化合物は、水和物状態で存在することで知られている。これらすべての水和状態は、本発明の範疇にある。その制限がないことについて、Mn 硫酸塩の水和物を例にとると、 $MnSO_4 \cdot x H_2O$  (x は0から7までの整数) の全ては本発明には適当な陰極物質である。中でも x が0あるいは1である  $MnSO_4 \cdot x H_2O$  を含む状態が最も好ましい。

従来の技術では、 $MnPO_4$  のような化合物は、バッテリー陰極として用いられていたが、その場合は水溶性液体電解質と共にのみ用いられていた。 $MnPO_4$  のよう

な陰極は、長い耐用年数の液体電解質バッテリーにはふさわしくない。例えば、Mn P04 はそのような水溶性電解質中では安定せず、分解してしまう。多くの金属塩は液体電解質中で溶けるため、液体電解質バッテリーにおける、これらの可溶塩を含む電極の完全性は、大きく損なわれてしまうのである。本発明においては、これらの問題は、ソリッドステート（固体状態）電解質と共に上記に列挙された金属塩の組合せによって解決される。

陽極及び陰極のための本発明の金属陽イオンの一つの実施例においては、シート、樹脂あるいはイオン吸着物質の状態にある陽イオンあるいは陰イオン交換物質は、陰極あるいは陽極混合物と混ぜられるか、陽極と陰極との間に配設される。このイオン交換物質は、天然あるいは合成物質である。交換物質に付くイオンは、同電荷の他の同量のイオンと交換される。吸着樹脂は有極性を有しイオンを吸着する。一般的な陽イオン交換物質は、ゲルあるいは巨大網状タイプのスチレンあ

るいはアクリル系物質であり、それらは、例えば、架橋されたポリスチレンをスルホン化することによって作ることができる。ジビニルベンゼンで架橋することが一般的である。

本発明の好適実施例においては、 $H^+$  状態の強い陽イオン交換物質が用いられる。

もう一つの実施例においては、陽イオン交換物質または吸着物質は適切な金属塩の水溶液で処理される。

陰極にこれらの溶液処理された陽イオン交換物質を用いる場合には、Mn、Fe、Ce 及び Co 塩の水溶液が用いられるが、Mn がより適している。好適実施例においては、Mn 硫酸塩の水溶液が、強酸性  $H^+$  状態陽イオン交換物質の吸着床を通して流され、二価の Mn 陽イオンが陽イオン交換物質中の陽子を置換する。その後、イオン交換物質は水洗、乾燥される。水溶性 Mn 硫酸塩溶液で処理された陽イオン交換物質は陰極に用いられる。

同様に、陽極に陽イオン交換物質を用いる場合には、Sn、Ti、Cu 及び Cr 塩の水溶液が用いられ得るが、Cr 及び Sn がより適している。処理されたイオ

ン交換物質は陽極に用いられる。

この技術に熟練した者には、金属塩を含むどのような適切な溶媒-溶質溶液も、陽イオン交換物質を処理するために用いられ得ること、また陽イオン交換物質へ陽イオン交換を行うために種々の方法が利用できることは明らかである。さらに、陽イオン交換物質の種々のタイプ、すなわち種々の状態、形状及びサイズ、化学物質成分、また架橋の度合い及びタイプが用いられる。

陽極及び陰極の金属陽イオンの一つの実施例においては、キレート化剤が金属陽イオン化合物を含む電極混合物に加えられる。金属陽イオンは一般に多くのキレート化剤と共に複体を形成する。好適実施例

においては、マンガン陽イオンを錯化合するために、錯化剤が陰極混合物に加えられる。キレート化剤としては、限定せずに、マロン酸、蔞酸、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) 及びベンゾイルトリフルオロアセトンが含まれる。

本発明の陰極に用いられる活性化合物は、種々の水和物状態で存在することが知られている。関連がある場合には、これら化合物の水和されてない、または全ての水和された状態は本発明の範疇にあるとみなされる。

この技術に熟練した者には、陽子を提供する、また陽子を受納する基を有する、陽極に用いられる本発明の化合物（制限されずに、例えば、テトラヒドロキシキノン、レダクチン酸及びロジゾン酸）は、適切な陽極物質と結ばれるなら陰極にも用いられ得ることは明らかである。その理由は、陰極に存在するそのような化合物の陽子受納基は、セル放電中に陽子を受けるために在るということである。

同様に、適切な陰極物質と結ばれるとき、陽子提供及び陽子受納基がある陰極で用いられる本発明の化合物は、陽極でも用いられ得ることは明らかである。その理由は、陽極に存在するそのような化合物の陽子提供基は、セル放電中に陽子を提供するために在るということである。

また本発明は、陽子提供基があり陽極放電反応において陽子を提供できる本発明の陽極用化合物は、放電された（陽子が切り離された）状態に変えられ、適切な陽極物質と結ばれるとき、陰極に用いられるということをも明らかにする。

その理由は、陽子が切り離された基は、陽子受納基になり、そのような化合物が、陰極に用いられると、これらの陽子受納基は、セル放電中に陽子を受けるようになるためである。例えば、本発明の適切な陽極活性物質と結ばれるとき、ヒドロキノ

ンは本発明の陰極にキノンの形（陽子がもはや芳香環に付いていた以前のヒドロキシ基には無い）で用いられる。同様に、他の非制限的な例としては、本発明の適切な陽極活性物質と結ばれるとき、ヘキサヒドロキシベンゼンは、陰極中にトリキノイルの形で用いられる。

また本発明は、本発明の適切な陽極と結ばれるとき、製造後放電前にそのバッテリーセルが最初に充電されるなら、本発明の陽極で用いられる化合物は、本発明の陰極でも用いられ得ることを明らかにする。

また陽子提供及び陽子受納基を含む本発明の化合物（テトラヒドロキシキノン、レダクチン酸及びロジゾン酸等、ただしこれらに限定しない）は、適切な陰極活性物質と結ばれ、バッテリーセルの陽極に用いられ得ることがわかる。その化合物は、製造後にまず放電されるか、あるいは、適切な陰極活性物質と結ばれ、製造後に放電される前にまず充電されてもよい。最初にセルが充電された場合には、そのような化合物の陽子受納基が充電中に陽子を受ける。充電反応の生成物が放電反応に参加する。非制限的な例として、陽極中のテトラヒドロキシキノンは、本発明の適朗な陰極活性物質と結ばれ、二つの電子充電反応中にヘキサヒドロキシベンゼンへ変えられる。最初の充電に対し、その後放電するのは、陽極中のヘキサヒドロキシベンゼン生成物である。他の非制限的な例としては、陽極中のロジゾン酸は、本発明のセル内で適切な陰極活性物質と結ばれるとき、二つ電子充電反応中にテトラヒドロキシキノン充電生成物へ、また四つの電子反応中にヘキサヒドロキシベンゼン充電生成物へ変えられる。

セル中の陰極で用いられ最初に放電される陽子受納化合物は、製造後放電前に最初に充電されるセル内で適切な陽極と結ばれるとき、代替的に、陰極活性物質として放電された（陽子を与えられた）状態で用いられ得ることも理解されるべきである。非制限的な例として、陽

子を与えられた  $\text{NiOOH}$  の状態である  $\text{Ni(OH)}_2$  は、陰極に用いられ、本発明の適切な陽極と結ばれる。製造後にセルは、最大有用エネルギーを得るために放電される前に最初に充電される。またセル中で陽極に用いられ最初に放電される陽子提供化合物は、最大有用エネルギーを得るために製造後放電前に最初に充電されるセル中で適切な陰極と結ばれるとき、代替的に、陽極活性物質として放電された（陽子が切り離された）状態で用いられ得ることがわかる。

また本発明は、陽子提供及び陽子受納基を含む陽極用化合物（テトラヒドロキシキノン、レダクチン酸及びロジゾン酸等、ただしこれらに限定しない）は、バッテリーで内部で電気化学過充電緩衝剤として用いられ得ることをも明らかにする。非制限的な例としてテトラヒドロキシキノンを用いると、過充電の場合、放電した四つの初期ヒドロキシ基が、その後陽子を受けるために充電反応に参加した後、二つのキノン基は、過充電中に陽極に移動する追加の陽子に反応するために利用される。従って、これらの二つのキノン基は、過充電防護のために有害な副反応を止める内部陽子貯蔵庫として作用する。

水素イオンを通過させること、特に室温で高い陽子伝導性があることは、本発明に用いられるソリッドステート（固体状態）陽子伝導電解質の特性である。電解質も、陽極、陰極及び集電器の構要素対して少なくとも部分的に安定すべきである。

液体電解質よりも固体の陽子伝導電解質を含む充電式バッテリーは開発されたことは従来の技術から知られている。そのようなソリッドステート（固体状態）バッテリーは、液漏れあるいは乾燥を防ぎ、電極間のセパレータが必要でなく、種々の形状が可能で、液体電解質セルと比較し、より単純な製造技術が可能な柔軟性のあるデザインを提供するという実用的な利点を示す。さらに、ソリッドステート（固体状態）

電解質バッテリーは、一般的に、良い貯蔵寿命及び貯蔵安定性を有すると考えられている。

本発明の固体電解質は、例えば、ヘテロポリ酸、モリブドリン酸（MPA）あるいはタングストリン酸（TPA）あるいは、その塩類、あるいは、それらの種



々の水和状態にある水和物や混合物等の陽子が可動性である固体物質（ただしこれらに限定しない）を含む（ただしこれらに限定しない）。適当なヘテロポリ酸の他の例は、米国特許第 4,024,036 と 4,594,297 に参照され、ここに十分に定義されたものが含まれる。MPA 及び TPA のいくつかの特性は、Chemistry Letters 17-18 ページ 1979年 0. Nakamura et al. に説明されている。

前記ソリッドステート（固体状態）陽子伝導のリストは、本発明のソリッドステート（固体状態）電解質に用いられるために考慮される、陽子が可動性である固体物質のクラスを代表するだけのものである。陽子が可動性であるソリッドステート（固体状態）物質は、陽子が移動する固体として本発明の目的のために定義される。さらに、加工されない状態で固体電解質がバッテリーに含まれる他に、種々のゲル化剤を用いることによってシリカゲル等のゲル状態にも処理され得る（Solid State Ionics 59 (1993 年) p. 171, M. Tatasumisago, et al. 参照）。あるいは米国特許第 4,594,297 号のようにポリマーブレンドで用いられたり、あるいは、下記の例による方法によって処理される。

従来、たくさんのソリッドステート（固体状態）陽子伝導体が存在し、いくつかはバッテリーの用途で用いられたことが知られている。MPA 及び TPA は室温で最も高い伝導性を有するソリッドステート（固体状態）陽子伝導物質である。ヘテロポリ酸についての従来技術は燃料セルへの使用だけに言及しているということに注意することは重要

である。バッテリー電源への用途についての技術は従来知られていない。

本発明の他の実施例によれば、固体電解質は陽イオン交換物質を含み、陽イオン交換物質はそれらの水素イオンの状態を含む。陽イオン交換物質は、クロロスルホン化されたポリエチレンに基づくもの、スルホン化されたポリスチレン、スルホン化されたポリスルホン及びこれらの物質の共重合体、ジビニルベンゼン及びスルホン化されたスチレンに基づくもの等を含む。これらの物質は、種々の度合いの架橋及び交換容量を有する。他の物質としては、Nafion（ペルフルオロスルホン酸陽イオン交換体に対する DuPont の商標）、Nafion 112、115 及び 117、Flemion（Nafion に似た、日本の Asahi Glass Co. の商標）、アセチル

セルロース及びセルローストリアセテート膜が含まれる。固体電解質は、フィルム、ビーズの集合あるいは膜として電極の間にバッテリーに組み込まれる。さらに、陽イオン交換あるいは吸着物質を含む固体電解質は、乾いた状態、あるいは湿った状態で用いられ得る。陽イオン交換体は、また、ビーズ状に、あるいは溶液として陽極あるいは陰極内に含まれてもよい。例えば Nafion は溶液として利用可能である。代替的に、イオン交換物質は、陽子輸送をさえぎらない陰イオン交換体であることも可能である。他のイオン交換物質は、日本の Asahi Glass Co. Ltd. の Selemion 膜を含む。

本発明の好適実施例においては、陽極と陰極とは各々活性電極物質を含み、さらに各々は、例えば黒鉛あるいはカーボンブラック等の非金属電気伝導性物質と、例えばモリブドリン酸のようなヘテロポリ酸等のソリッドステート（固体状態）陽子伝導物質とを含む。

本発明のもう一つの実施例によれば、陽極と陰極とに含まれる陽子伝導物質は、例えば HCl、硫酸、磷酸あるいは硝酸等の濃酸あるいはそのような酸の水溶液であり得る。好適実施例においては、電極混合

物の重量パーセントにおいて 5 から 35 の範囲の量の濃縮硫酸が、活性化化合物との表面積が大きい電気伝導性炭素とからなるセル電極混合物に加えられる。酸性溶液、活性化化合物及び炭素を含む処理済み電極粉末混合物は、滑らかで乾いた外観がある。これを結論として限定するものではないが、電極粉末混合物の乾いた外観と滑らかさは、高表面積炭素電気伝導性物質によって吸いこまれた酸から生じているというのが発明者によるデータの解釈である。

本発明のソリッドステート（固体状態）充電式バッテリーは、低湿度や無酸素の部屋といった特別な予防策を必要とせずに容易に常温で組み立てられる。例えば、粉末をプレスする、連続的に沈殿させる、電極にフィルムを接触させる、層状に流し込んで成形する、スクリーン印刷のように層状にプリントする、コンピューターデザインによるプリントを行う、あるいは、そのような手法を組合せることによって作られる。バッテリーは、どんな大きさ及び形状にでも作ることができ、いくつかのセルが直列に組み立てられる。この場合には、隣接したセルは、

黒鉛、カーボンブラックあるいは反応しない金属のような、二極性要素によって分離される。

使用後、バッテリーが放電しきったときは、適切な電圧あるいは電流がセルの両側に印加されることによってバッテリーの充電がなされる。次の例は、限定することなく本発明を説明するものである。

#### 例 1

陽極混合物は、まず、黒鉛粉末 0.5 g とヒドロキノン 2.0 g とを一緒に室温で混ぜ合わせ、すり合せて、均質混合物 (A-1) として得られた。0.105 g の A-1 へモリブドリン酸 (MPA) 粉末 150 mg を加え、重量において 33% ヒドロキノン、59% MPA、及び 8% 黒鉛からなる混

合物 (A-1-M) を得た。

陰極混合物は、まず、黒鉛 277 mg と MnO<sub>2</sub> 2.464 g とを一緒に室温で混ぜ合わせ、すり合わせるによって均質混合物 (C-1) として得られた。0.106 g の C-1 へ、38% MnO<sub>2</sub>、58% MPA 及び 4% 黒鉛からなる 148 mg が加えられた。

バッテリーセルは、メタクリル酸メチルプラスチック物質の電気絶縁スリーブ及び 316 ステンレス鋼ペレットから作られた 13 mm 直径の円筒形ペレット成型型内でプレスされることによって作られた。絶縁スリーブは、プレス加工中に短絡することを避けるために必要だった。

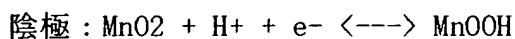
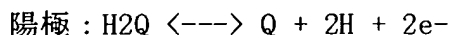
まず、ステンレス鋼ペレットがスリーブ内に載せられ、次に、MPA と鋼鉄製ペレットとの接触を避けるため、また外部の回路への電気接触のための良好な表面を提供するために、第一の 0.2 mm 厚黒鉛シートが成型型内に置かれた。次に

0.124 g の A-1-M 粉末が成型型内黒鉛シート上に置かれた。第二の鋼鉄製ペレットが陽極混合物に上で置かれ、手で軽く押された。第二の鋼鉄製ペレットが除去され、0.277 g の MPA が、軽くプレスされた陽極混合物を完全に覆うように加えられた。MPA は、鋼鉄製ペレットが用いられて、陽極混合物上に軽く押された。再びペレットが除かれ、陰極混合物 C-1-M 0.124 g が、軽くプレスされた MP A 電解質層を完全に覆うように加えられた。第一のシートと同一な第二黒鉛シートが、成型型内、C-1-M 混合物上に置かれ、第二鋼鉄製ペレットが黒鉛シート上

で置かれ、セル全体が万力で強くプレスされた。完成された合成ペレットは、明確な 5 層から構成された。すなわち黒鉛シート、A-1-M、MPA、C-1-M 及び黒鉛シート。この合成ペレットは、単一ユニットとしてプレス成形型から容易にしかもきれいに取り除かれ、すぐに使える状態であった。

前述の方法で作られたバッテリーセルには、+0.584 ボルトの開回路

電位があった（酸電解質中のヒドロキノン／キノン：MnO<sub>2</sub> カップルに対する理論的な電圧に近い +0.551 ボルト）。これは、次のような反応がセル内で生じていることを示すものである。



ここで、H<sub>2</sub>Q はヒドロキノンを表わし、Q はキノンを表わしている。次にバッテリーセルは 8 キロオームの抵抗負荷に対して 17 時間の間放電されたが、運転電圧はこの間 +0.4 ボルトを越えていた。次にセルは、100 キロオームの抵抗を挟む 1.550 ボルトの電位差にて 8 時間の間充電された。充電の終わりには、電圧はおよそ +0.726 ボルトであった。次にセルは、15 時間の間同じ抵抗負荷で放電され、6 日の間再充電されて +1.018 ボルトの電圧へ至った。その後再び同じ抵抗負荷で 3 度目の放電が行なわれた。

## 例 2

例 1 と同じ手順を用いて、3 セル二極性バッテリーが作られた。陽極混合物（A-2-M）は、MPA 150 mg と混ぜられた 350 mg の A-1 から構成された。従って、A-2-M 混合物は、重量にて 56% HQ、14% 黒鉛及び 30% MPA を含んでいた。

陰極混合物（C-2-M）は、MPA 150 mg と混ぜられた C-1 350 mg から構成された。従って、C-2-M 混合物は、重量にて 63% MnO<sub>2</sub>、7% 黒鉛及び 30% MPA から構成された。製作手順は、例 1 のとき同じであった。黒鉛シートが C-2-M 混合物の上に置かれた後、同手順は、プラスチック成形型の中で 3 セルバッテリーを作るために、さらに二度くり返された。セル間の黒鉛シートは二極性の集電器として作用した。

バッテリーの開回路電圧は +1.66 ボルト、すなわちセル毎に +0.553

ボルトであった。このバッテリーは、例 1 と同様に放電され充電された。

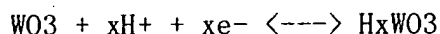
### 例 3

この例は、セル構成要素が、プレスされた粉末として形成される代わりに、どのようにスクリーン印刷され得るかを説明するものである。6 g の白いプラスチックの接着剤、2 g の脱イオン水、0.4 g の炭素粉末及び 3.5 g の MnO<sub>2</sub> 粉末から混合物が均質に形成された。次にこの混合物は、ポリエステルシート上に薄い層として塗布され、約 30 分間室温で空気中にて乾燥された。その結果として生じた電極は、ポリエステルシートからはがされ、約 0.1 mm の肉厚で平方センチメートルにつき 5 - 12 オームの抵抗率を有することがわかった。

白いプラスチックの接着剤の代わりに、他の接着剤やエポキシ樹脂が用いられることも可能である。炭素の代わりに、あるいはそれに加えて黒鉛または伝導性添加物の他のタイプのものが用いられてもよい。

### 例 4

例 1 で説明された手順を用いて、重量で 36% の W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6% 黒鉛及び 58% 固体 MPA から構成される陰極混合物が用いられて二つのセルが作られた。セルの残りの部分については例 1 のときと同じであった。二つのセルの開回路電圧は、各々 0.098 及び 0.120 ボルトであった。セルは、150 オームの負荷で僅かな分極を示し、このシステムには優れたレート容量があることを示した。この例は、特に、ヒドロキノン陽極混合物は高レート電極であるということ、MPA は大電流を支えることができるということを示すものである。この例における陰極での反応は、以下にあげるものであった。



### 例 5

陰極混合物内の黒鉛をカーボンブラックに代えて、例 1 の手順がくり返された。これは、陰極混合物に伝導性添加物として黒鉛を用いる同種のセルに比べ、より均一な放電電圧分布を有するセルを提供した。例 1 と同様に、MnO<sub>2</sub> 及び MPA 電解質の構成に同じ重量パーセントが用いられ、38% MnO<sub>2</sub>、4% カーボンブラ

ック及び 58% MPA であった。セルの残りの部分には 0.533 ボルトの開回路電圧があった。例 1 と同じドレインでの放電中、電圧線分布は、陰極混合物中に黒鉛を含むセルより平らだった。より平らな分布には、より低いセル分極、より大きなエネルギー密度及びより高い平均電圧という望ましい特性がみられる。放電が停止させられた後、例 1 と同じ条件でセルは再充電された。

#### 例 6

ヒドロキノンの代わりにアセトアミノフェンを用いてセルは作られた。75 重量パーセントのアセトアミノフェン及び 25 重量パーセントのprovidone スターチ及びステアリン酸から混合物（混合物 X）が構成された。混合物 X は、次の重量パーセントで黒鉛及び MPA 固体電解質と混ぜ合わせられた。X 33%、黒鉛 8% 及び MPA 59%。結果として生じた陽極混合物は、例 1 に説明された方法で作られたセル内で陽極として用いられた。このセルの開回路電圧は 0.423 ボルトであった。例 1 の条件において、セルは放電が可能であった。

#### 例 7

この例では、ヒドロキノン 800 mg が、MPA 1.4 g を含む脱イオン

水 10 cc に溶解された。他のものを含まない MPA 溶液のペーハーはおよそ 1 であった。ヒドロキノンを付加すると、溶液は黄色から暗い緑がかった青へ変わった。この溶液へ脱イオン水 8 cc をさらに加え、摂氏 37 度の保温板上で攪拌しながら暖めた。ほぼすべての水分が蒸発したとき、攪拌を停止し、溶液は完全に乾くまで自然乾燥された。結果として生じた乾いた物質（Y）は暗い青色であった。重量パーセントで 33% Y、8% 黒鉛及び 59% MPA を含む陽極混合物は、例 1 と同様にセルを造るために用いられた。このセルには 0.455 ボルトの開回路電圧があり、例 1 で説明された条件下で有効に放電された。

#### 例 8

例 1 と同様に陽極、電解質及び陰極の構成でセルが作られた。しかし、二極性のバッテリーを形成するために、黒鉛フォイルせき板、陽極混合物、電解質、陰極混合物及び黒鉛フォイルせき板が、軟質プラスチックチューブ内に順にプレスされた。例 2 と同様、二極性集電器は黒鉛フォイルであった。このように、マル

チセルバッテリーが、個々のセル電圧の和である開回路電圧を有して作られた。この方法で2ボルトを越える電圧を有するバッテリーが作られた。個々のセル電圧は0.565 ボルト程度であった。バッテリーハウジングとして軟質プラスチックチューブを用いることの利点は、バッテリーに柔軟性が得られることある。

#### 例 9

陽極及び陰極混合物、及び固体電解質中のモリブドリン酸 (MPA) がタングスト磷酸 (TPA) に代えられた以外は、例 1 と同様にバッテリーセルが作られた。陽極及び陰極混合物中の重量パーセント構成は同じで

あったが、電解質に用いられた TPA の量は 493 mg であった。このセルの開回路電圧は 0.591 であった。例 1 と同じ条件下で、有用なエネルギーを提供するために放電された。

#### 例 10

セルを作るために例 1 で説明された手順がくり返された。陽極混合物は、次の重量パーセンテージで構成された。すなわち 33.3% THQ、8.3% MPA 及び 58.3% 黒鉛粉末。陰極は、75% 電解質二酸化マンガン、21% MPA 及び 4% 黒鉛粉末で構成された。黒鉛粉末の典型的な粒径はおよそ6ミクロンであった。この例における 12 mm 直径成型型の絶縁スリーブはアルマイトである。被膜処理は、アルミニウム成型型の表面に高度に電気絶縁された滑らかな層を生みだした。セルは1トンでプレスされた。

上記構成のセルの典型的な開回路電圧は、約 -0.790 から +0.780 ボルトである。そのようなセルが、それぞれ約 0.720 から 0.550 ボルトの動作電圧で、平方センチメートルにつき 0.13 から 7 mA の範囲の電流密度に相当する抵抗負荷をかませた連続なドレインに放電された。このセルによって、+0.400 ボルトより大きな電圧で平方センチメートルにつき 9 mA のパルス電流密度が達成される。セルに直列な 16 キロオームの抵抗の両端で 1.5 ボルトを降下させることによって充電しながら、繰り返し放電-充電サイクルが行なわれた。

#### 例 11

8セルからなる二極性のバッテリーが、例 10 と同様に作られたセルから作ら

れた。この場合、セル形状は長方形であった。セル間の黒鉛シートは二極性コネクタとして作用した。

#### 例 12

陽子伝導水不浸透性バリアあるいはシーラントが、直接、ヘテロポリ酸電解質中へ導入される。一つの型においては、Nafion 溶液を固体電解質粉末混合物と混ぜ、Nafion が固化するのを待った。Nafion は、水損失を防ぐために、粉末粒子の周りに水バリアとして作用する。他の型においては、粉末粒子を覆うために、他のシーラントが電解質粉末へ乾いた状態で混ぜられる。更に他の変型においては、Nafion は、水損失を防ぐために、電解質のプレスされたペレットの外面に塗られた。

#### 例 13

陽極活性物質としてここに説明された有機化合物のいくつかは、電解質を通じて陰極の方へ移動し、ある程度の自己放電を引き起こすかもしれない。これを防ぐために、活性物質は、電解質を通しての移動を防ぐために、ポリマーに調整、すなわち重合される。また、セロファンに基づく物質等（限定せず）のセパレータバリアが、泳動を防ぐために、電解質に挿入されてもよい。

#### 例 14

セルの放電及び充電中に陽極での陽子反応に触媒作用を起こすために、種々の触媒が陽極混合物に加えられる。例えば、10% パラジウム水素添加触媒活性炭が陽極混合物に加えられる。この技術に熟練した者には、他の触媒が選択可能であることは明白である。

#### 例 15

ヘテロポリ酸からの水和水の損失を最小にするために、吸湿性物質が酸電解質と混ぜられる。このようにしてヘテロポリ酸の水和水が維持される。一つの型においては、塩化カルシウムのような吸湿性塩がヘテロポリ酸に混ぜられた。この技術に熟練した者は、この目的のために用いられ得る多くの他の吸湿性物質を思いつくことが可能である。



## 例 16

陽極が非芳香族環陽子提供化合物を含むセルの例として、活性陽極物質がキナ酸から構成されたという以外は、例 10 のときと同様にセルが作られ放電された。初めの開回路電圧は 0.502 ボルトであった。これらの条件下での放電は、セル電圧の速い分極をもたらした。

## 例 17

陽極が陽子提供鎖状化合物を含むセルの例として、活性陽極物質が粘液酸から構成された以外は、例 10 のときと同様にセルが作られた。初めの開回路電圧は 0.524 ボルトであった。それ以上の試験は行なわれなかった。

## 例 18

陽極が陽子提供鎖状化合物を含むセルの他の例として、活性陽極物質がメソ-エリトリトールから構成された以外は、例 10 のときと同様にセルが作られ放電された。初めの開回路電圧は 0.528 ボルトであった。これらの条件下での放電はセル電圧の速い分極をもたらした。

## 例 19

『Organic Syntheses, Collective Volume 5』 John Wiley and Sons, New York, pp. 595-7 に説明されたように標準的な化学操作を用いてヘキサヒドロキシベンゼンが合成された。活性陽極物質としてヘキサヒドロキシベンゼンを含んで、例 10 のときと同様にセルが作られた。開回路電圧は 0.9 ボルトである。セルは平方センチメートルにつきおよそ 0.7 mA で放電された。放電曲線は、有用なエネルギーを提供するために 0.6 ボルトへ僅かに傾斜し、それ以降より速く減少した。

## 例 20

陽極が 4 要素芳香族環陽子提供化合物を含むセルの例として、活性陽極物質が 75 重量パーセントのスクエア酸から構成された以外は、例 10 のときと同様にセルが作られ放電された。初めの開回路電圧は 0.556 ボルトであった。これらの条件下での放電はセル電圧の速い分極をもたらした。

## 例 21

陰極が、陽イオンが少なくとも二つの異なる零以外の酸化数を帯びる金属イオンを有する非陽子受容化合物を含むセルの例として、活性陰極物質が重量パーセントで 87.5 の  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、8.5 の MPA 及び 4 の Texas Shawinigan カーボンブラックから構成された以外は、例 10 のときと同様にセルが作られた。セルは、まず 2 mA の電流で充電され、その後次の負荷にて室温で放電された。次に示されたものは容量データである。

負荷、オーム	容量、 mAh	C レート
1,000	7.6	0.13
500	7.3	0.26
237	6.8	0.53
100	5.6	1.32

上記のように充電され 1,000 オームで放電されたセルに対する温度の影響が評価された。

温度、摂氏	容量、 mAh
4	7.1
22.5	7.6
55	4.3

室温にて 1,000 オームで放電されたセルに対しての充電レートの影響が評価された。

充電電流	C レート	容量、 mAh
0.5	0.07	7.8
2	0.26	7.6
4.75	0.63	8.0
6	0.79	6.4
9.45	1.24	4.2

C/8 放電レートで、セルは、初めの容量に対して 20% の容量減衰を越えることなく 370 回の部分放電サイクルを提供した。

#### 例 22

活性の陰極物質が  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  から構成された以外は、陰極を有して例 10 のと

きと同様にセルが作られた。セル陽極は、テトラヒドロキシキノンあるいはロジゾン酸であった（いずれも二水化物状態）。セルは、まず 2.28 mA 電流で充電され、次に放電した。充電の目的は、 $\text{Ni(OH)}_2$  を  $\text{NiOOH}$  へ、またテトラヒドロキシキノン (THQ) あるいはロジゾン酸 (RDZ) をヘキサヒドロキシベンゼン (HHB) へ変えることであった。結果は次のようであった。

陽極	充電時間	充電後 OCV
THQ	4.1	1.088
THQ	4.1	1.286
RDZ	8.3	1.225
RDZ	8.3	1.170

セルは、1 ボルトを越える 1,000 オーム負荷で放電された。

#### 例 23

$\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  及び活性陽極物質としてのトリキノイルからなる陰極を有して、例 21 のときと同様にセルが作られ試された。初めの充電は、前記陽極反応生成物を得るために 2 mA で行なわれた。次にセルは 1,000 オーム負荷を介して放電された。結果は下記の通りである。陽極生成物略語は、例 22 で定義されている。

公称電子変化	意図された陽極生成物	放電 mAh	平均 CCV
2	RDZ	6.2	0.9 ボルト
4	THQ	6.7	0.9 ボルト
6	HHB	6.9	0.9 ボルト

#### 例 24

活性陽極物質として RDZ を用いて例 23 のときと同様にセルが作られ試された。結果は次にまとめられた。

公称電子変化	意図された陽極生成物	放電 mAh	平均 CCV
2	THQ	7.7	0.85 ボルト
4	HHB	8.2	0.85 ボルト

## 例 25

重量パーセント7の  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  で置き換えて例 21 と同様にセルが作られた。セルは、放電の 16% の深さへ 0.13 C レートで放電され、0.26 C レートで充電された。51 サイクル後に、初めの容量から僅かに 7% の容量減衰があっただけである。

## 例 26

電極への陽子伝導添加物として酸の水溶液と膜状態電解質とを含むセルの例として、セルが次の仕様に作られた。陽極組成は以下にあげるものからなる。69 重量パーセントのTHQ、16 重量パーセントのShawinigan カーボンプラック、15 重量パーセントの1 N硫酸。陰極組成は以下にあげるものからなる。85 重量パーセントの  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、8 重量パーセントの Shawinigan カーボンプラック、7 重量パーセントの1 N硫酸。炭素の高表面積のために、電極混合物は、乾いた外観をもつさらさらの粉末にとどまる。電解質は、水溶性ポリビニルアルコール溶液中に TPA を溶解し、それを薄いフィルムに流延して形成された。陽極及び陰極混合物は、セルを作るために、電解質フィルムに対してプレスされた。最初の充電は 0.1 C レートで実行され、次に 0.05 C レートで放電された。これらの条件下でエネルギー密度は 140 から 180 ワット時／リットルの範囲に及んだ。THQ は、その水和された、または水和されていない状態から選択可能である。マンガン硫酸塩は、その水和された、または水和されていない状態から選択可能である。

## 例 27

電極への陽子伝導添加物としての酸の水溶液と膜状態電解質とを含むセルの他の例として、次の構成で例 26 のときと同様にセルが作ら

れた。陽極構成は、硫酸水溶液で湿したTHQ /Shawinigan カーボンプラックの重量混合比が 1:1 である。陰極配合は、硫酸水溶液で湿らされた $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  /Shawinigan カーボンプラックの重量混合比が 3:1 である。電解質膜はクロロスルホン化されたポリエチレンである。セルは充電され、0.3 C レートで十分に放

電された。放電電圧は均一で、放電の深さのおよそ 80% に対して 1 ボルトを越えていた。1 C レートで放電されたセルは、高容量を示した。

#### 例 28

活性物質が水素イオン状態において重量パーセント 10 の強い陽イオン状態交換物質の粉末で置き換えられた陰極を有して、例 27 のときと同様にセルが作られた。それは Dowex 50WX8 として市販されている。この陰極成分は、改善されたサイクリング反応を提供する。

#### 例 29

クロロアニリック酸で陽極中の THQ を置き換えて、例 27 のときと同様にセルが作られた。さらに、電解質は、例 26 において説明されている。1 mm 厚の電極を有するセルから、400 mA / cm<sup>2</sup> のパルス流が得られた。これらのセルによって、100 回の完全放電サイクルが、4 - 40 mA / cm<sup>2</sup> の範囲の電流密度で得られ、また 400 回の 25% 放電サイクルが得られた。高い電流密度では、クーロン効率は約 97% である。放電の 3C レートまでは、容量の有意な損失はないが、4 C レートで、容量は、0.2 C レートと比較しておよそ 20% 減少する。

1500 サイクル以上が、高電力／浅放電サイクリング制にて得られる。これらのセルは、極端な過充電及び過放電状態を許容する。セル容量の 10 倍に過充電された後にもセルは普通にサイクルする。他のセル

は、およそ -0.5 ボルトへ強制的に放電された後も普通にサイクルした。この化学成分のセルは、100 cm<sup>2</sup> の幾何学的電極断面積まで拡大された。また、二極性様式に連結された八つのセルのスタックが作られ、携帯電話の電源として用いられた。0.5 と 8 M との間の種々の濃度の硫酸が、バッテリーを作動するために用いられた。マンガン硫酸塩は、その水和された、または水和されていない状態から選択されてもよい。THQ も、その水和された、または水和されていない状態から選択されてもよい。

#### 例 30

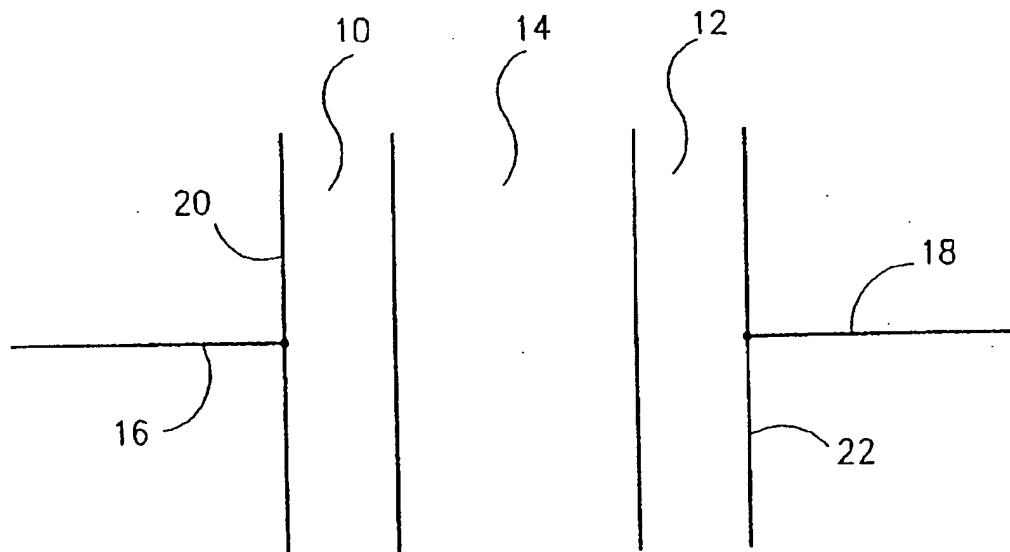
クロロアニリック酸の代わりにスズ硫酸塩が陽極活性物質として用いられて、例 29 のときと同様にセルが作られた。両方の電極中の硫酸が HCl 及び HF

で置き換えられてもよい。これらのセルは、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命とを提供した。例 31 遷移金属オキシドの例として CuO が陽極活性物質として用いられて、例 29 のときと同様にセルが作られた。セルは、くり返して充電され、高いクーロン効率を有して平方センチメートルにつき 5 mA で放電された。

限られた数の実施例において本発明は説明されたが、本発明の多くの変更、改良、他の適用が行なわれ得ることは明らかである。

【図1】


図 1



【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/09692

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) :H01M 10/40 US CL :429/192 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 429/192, 213 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4,847,174 (Palmer et al.) 11 July 1989, col. 1, lines 24-38.	1-29
A	US, A, 4,380,575 (Nakamura et al.) 19 April 1983, col. col. 3, lines 49-66.	22-25
A	US, A, 4,366,216 (McGinness) 28 December 1982, col. 2, lines 53-59.	4-6, 24
A	US, A, 4,594,297 (Polak et al.) 10 Junes 1986, col. 4, line 32-col. 5, line 32.	22-25
A	US, A, 5,188,768 (Sotomura) 23 February 1993, col. 2, lines 37-68.	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 19 OCTOBER 1994		Date of mailing of the international search report 29 NOV 1994
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. Not Applicable		Authorized officer  Stephen J. Kalafut Telephone No. (703) 308-0433

---

フロントページの続き

(81)指定国           EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AP(KE, MW, SD), AM, AT,  
AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C  
Z, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP  
, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU,  
LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, P  
L, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ  
, TT, UA, UZ, VN